

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-317395

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

G03F 7/40

H01L 21/027

H01L 21/3213

(21)Application number : 10-122321

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 01.05.1998

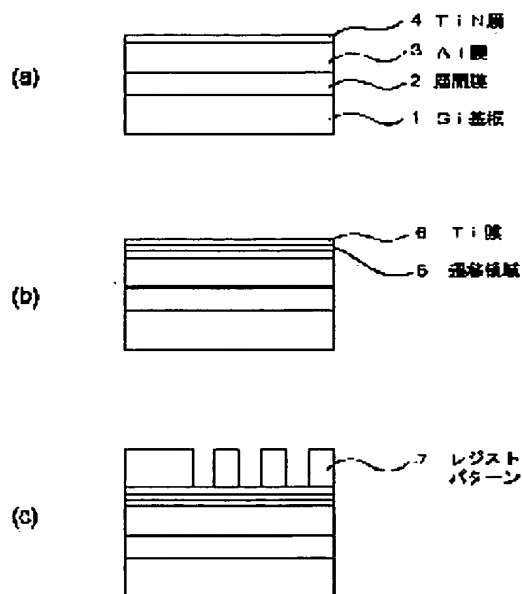
(72)Inventor : ICHIKAWA TOSHIHIKO
OGAWA HIROSHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a throughput decrease during a pattern formation, with the use of chemically amplified resist on a film to be etched comprising nitrogen atoms and to suppress deactivation phenomenon of proton acid generated in the resist exposure even if it is left standing for a long time before the resist treatment or requiring reworking.

SOLUTION: In a method of manufacturing a semiconductor comprising a process for forming a film to be etched, containing nitrogen atoms on a base substrate 1, a process for forming a chemically amplified photoresist film on the film to be etched, a process exposing the resist film in a pattern, a process forming a resist pattern 7 by developing the exposed resist film, and a process for etching the film to be etched with the use of the resist pattern 7 as a mask, the film to be etched comprising no nitrogen atom is formed at its final film forming stage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3185871

[Date of registration]

11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-317395

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 L 21/3065
G 0 3 F 7/40
H 0 1 L 21/027
21/3213

識別記号

5 2 1

F I

H 0 1 L 21/302

G 0 3 F 7/40

H 0 1 L 21/30

21/88

N

5 2 1

5 0 2 R

D

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-122321

(22)出願日 平成10年(1998)5月1日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 市川 俊彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 小川 博

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

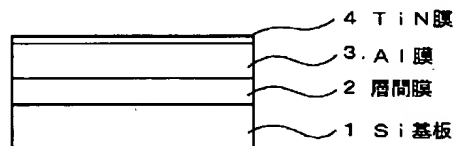
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

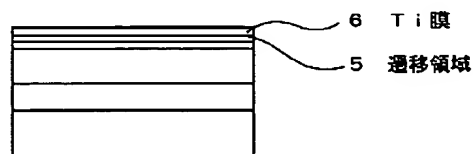
【課題】 窒素原子を含む被エッチング膜上に化学増幅型レジストを用いてパターン形成するに際し、スループットの低下を来すこと無く、またレジスト処理までの引き置き時間が長くなったり、再工事が必要となった場合でもレジスト露光時に発生するプロトン酸が失活する現象を抑制する半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 下地基板の上に、窒素原子を含む被エッチング膜を形成する工程、該被エッチング膜上に化学増幅型フォトリソレジスト膜を形成する工程、該レジスト膜をパターン状に露光する工程、該露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程、該レジストパターンをマスクとして前記被エッチング膜をエッチングする工程を含む半導体装置の製造方法において、前記被エッチング膜形成の最終段階で被エッチング膜中に実質的に窒素原子が含まれない条件で形成する。

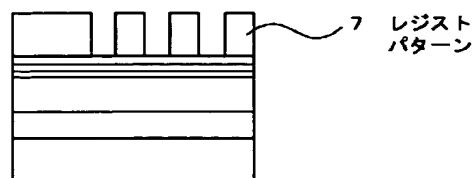
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地基板上に、窒素原子を含む被エッチング膜を形成する工程、該被エッチング膜上に化学増幅型フォトリソ膜を形成する工程、該リソ膜をパターン状に露光する工程、該露光されたリソ膜を現像してリソパターンを形成する工程、該リソパターンをマスクとして前記被エッチング膜をエッチングする工程を含む半導体装置の製造方法において、前記被エッチング膜形成の最終段階で被エッチング膜中に実質的に窒素原子が含まれない条件で形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記被エッチング膜の形成時に、その成膜開始時から最終段階に至る過程において、膜中の窒素原子の組成比を徐々に減らしながら前記膜形成を行う工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記被エッチング膜の形成時に、所定の窒素原子組成比で成膜を行った後、その最終段階に至る直前に窒素原子の導入を止めることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 被エッチング膜が、窒化チタン膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】 窒化チタン膜表面が実質的に窒素を含まないチタン膜である請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】 被エッチング膜が、窒化シリコン膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 窒化シリコン膜表面が実質的に窒素を含まないシリコン膜である請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】 被エッチング膜が、シリコン酸窒化膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】 シリコン酸窒化膜表面が実質的に窒素を含まないシリコン酸化膜である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】 被エッチング膜を形成した後に、酸化雰囲気中で熱処理する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 11】 被エッチング膜形成の最終段階で、成膜雰囲気中に酸素原子を導入することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造方法に関し、詳しくは、化学増幅型フォトリソを用いるパターンニング工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI等の半導体装置の高集積化に伴

い、内部配線や電極等をより微細に形成することが必要になってきている。DRAMを例にとると、64MDRAMで0.35 μ m、次世代の256MDRAMに至っては0.25 μ mルールが適用されるようになっていく。このような微細化の要求に対応するため、パターン形成におけるリソグラフィの分野においても露光光源の短波長化が要求され、従来の水銀ランプのg線(436nm)やi線(365nm)等の高エネルギーレベルの輝線スペクトルから、KrF(248nm)やArF(193nm)等のエキシマレーザが導入されるようになっていく。

【0003】このようなエキシマレーザを使用するに当たっては、透過率の点で従来のi線露光用のリソが使えないため、新たな材料としてポリヒドロキシステレン(PHS)などが開発され、また、照度が弱いために高感度化が可能な化学増幅型のフォトリソが開発されている。露光により光酸発生剤からプロトン酸が発生し、ポジ型リソにおいては、この酸が露光後の加熱によりリソ中に拡散してリソ樹脂を現像剤に対して可溶性とし、ネガ型リソにおいては、この酸が架橋反応の触媒として作用して露光部が現像剤に対して不溶となることにより、パターンが形成される。

【0004】一方、配線材料や電極材料としては、Alなどの反射率の高い金属材料がもっぱら使用されているが、この上に直接リソを塗布して露光を行うと、金属材料からの反射によりパターンが変形するという問題があるため、一般的にはこの金属材料上に窒化チタンなどの膜を成膜して反射防止を行っていた。また、素子間の分離領域形成のために、LOCOS酸化を行う際に、酸化されない領域だけに窒化シリコン膜や酸窒化シリコン膜を被着させる必要があるが、この時、基板表面全面に窒化シリコン膜或いは酸窒化シリコン膜を形成し、この上に直接リソを塗布して露光を行っている。しかしながら、このような窒素原子を有する材料には孤立電子対が存在し、この上に化学増幅型リソを塗布してKrFなどのエキシマレーザで露光を行うと、発生したプロトン酸がこの孤立電子対に捕捉されてしまい、酸失活を来し、所望のパターンが形成できないという問題が発生している。つまり、ポジ型リソでは開口部が底部分で狭くなる裾引き現象が発生したり、開口部となるべき領域が完全に抜けず、分離解像しなくなるといった現象が生じる。ネガ型リソの場合は、逆に開口部の底部断面が下地界面で広がる食い込み現象が生じることがある。

【0005】これら化学増幅型リソを使用する際の問題を解決するために、例えば、特開平8-83786号公報では、窒化シリコン膜上に酸化シリコン膜又は酸窒化シリコン膜を形成した後、化学増幅型リソを塗布して、露光・現像するパターン形成方法が開示されている。ここでは、窒化シリコン膜表面に酸化シリコン

膜又は酸化シリコン膜を形成するために、酸素プラズマを用いて、窒化シリコン膜表面を酸化する方法も記載されている。また、酸性溶液でウェット処理する方法も知られている。しかしながら、これらの方法は、別の工程或いは別の装置で新たな膜を積層したり、ウェット処理やその装置を別途必要とする等、プロセスの複雑化やスループット低減の虞が別途発生している。

【0006】これに対して、特開平 9-260246 号公報では、成膜室とアッシング室が接続された成膜装置を用いて、窒化膜成膜後に連続的にアッシングを施して表面が改質された窒化膜上に化学増幅型レジスト膜を形成することにより、窒化膜表面の孤立電子対が消失或いは減少し、露光時に生成するプロトン酸が孤立電子対により消費される現象が防止できることが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】通常の製造プロセスにおいては、窒化膜成膜後、すぐにレジスト塗布・露光工程が実施されると決まっているわけではなく、製造ロット単位での処理をする都合上、1 日乃至数日たってから実施される場合も多い。つまり、このように露光工程までの引き置き時間が長くなると、前記の特開平 9-260246 号公報等のようにたとえ窒化膜表面の改質を行った場合であっても、その効果が低下してしまうという問題が新たに発生している。また、レジストパターン形成において、パターン寸法やパターン位置精度許容限度を満足しない場合、レジストを剥離して再度、レジストを塗布し、露光・現像を行う再工事が必要となるが、レジスト剥離時にプラズマ改質による効果が損なわれ、また前記同様に長い引き置き時間のためにその効果が一層低下するという問題も発生している。

【0008】従って、本発明の目的は、窒素原子を含む被エッチング膜上に化学増幅型レジストを用いてパターン形成するに際し、スループットの低下を来すことなく、またレジスト処理までの引き置き時間が長くなり、再工事が必要となった場合でもレジスト露光時に発生するプロトン酸が失活する現象を抑制する半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、被エッチング膜である窒化チタンや窒化シリコン膜を成膜するに際し、膜形成の最終段階で実質的に被エッチング膜中に窒素原子が含まれない条件で成膜することで、前記の課題を解決できることを見出した。

【0010】すなわち本発明は、下地基板上に、窒素原子を含む被エッチング膜を形成する工程、該被エッチング膜上に化学増幅型フォトリソレジスト膜を形成する工程、該レジスト膜をパターン状に露光する工程、該露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工

程、該レジストパターンをマスクとして前記被エッチング膜をエッチングする工程を含む半導体装置の製造方法において、前記被エッチング膜形成の最終段階で被エッチング膜中に実質的に窒素原子が含まれない条件で形成することを特徴とする半導体装置の製造方法に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、窒素原子を含む被エッチング膜を形成するに際して、膜中の窒素原子がその後のエッチング工程で化学増幅型レジストを形成する面で実質的に含まれないように形成することで、窒素原子の孤立電子対による化学増幅型レジスト中に露光で発生したプロトン酸の捕捉を抑制することができる。

【0012】特に本発明では、膜中の窒素原子の組成比を徐々に減らした遷移領域を介して窒素原子を含む領域と含まない領域とを接続すると、両領域の密着性が向上するため、特に再工事性に優れた膜が形成できる。このような窒素原子を含む領域と含まない領域、更にその間に形成される遷移領域は、例えばプラズマ CVD 法などにより窒化膜を形成する際の窒素源として導入する NH_3 や N_2 などの窒化ガスの導入量を徐々に減らしていくことで形成できるため、同一チャンバー内で成膜できスループットが低下することが無い。

【0013】本発明では被エッチング膜中の窒素含有量を化学増幅型レジストの塗布面で実質的に窒素原子を含まない膜を成膜する。このように窒素原子を含まない領域は 5 nm 以上あれば効果がある。上限は特に規定されないが、窒素原子を含む被エッチング膜本来の作用、例えば、反射防止膜として使用する場合には、反射防止効果を損なわない程度の膜厚まで形成することができる。尚、被エッチング膜中の窒素組成比を徐々に減少させる場合、窒素組成比は連続的に減少させても、また段階的に減少させても良い。また、成膜初期に窒素源を導入せずに成膜を始め、徐々に窒素源導入量を増加させ、その後減少させるように形成することも可能である。

【0014】更に本発明では、レジスト塗布面の実質的に窒素原子を含まない領域を、酸化雰囲気中で熱酸化し、表面を酸化膜としても良い。また、窒素原子の組成比を減少させる一方、酸素原子を膜中に含むように、成膜雰囲気中に酸化ガスを導入して表面に酸化膜を形成しても良い。

【0015】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0016】実施例 1

図 1 に示す模式的断面工程図を用いて本実施例の構成を説明する。Si 基板 1 上に SiO_2 などの層間膜 2 及びアルミニウム層 3 を順次形成した半導体基板上に被エッチング膜である TiN 膜 4 を Ti ターゲットを用いる D

Cマグネトロンスパッタ法にて以下に示す条件で成膜した(図1(a))。

【0017】パワー：5KW

真空度：4mTorr

アルゴン(Ar)ガス流量：20sccm

窒素ガス(N₂)流量：20~0sccm

形成膜厚：30nm

この時、窒素ガス流量を徐々に減らし、最終段階では窒素ガスを導入せずに成膜を行った。つまり、成膜開始から10nmはTiN膜4が、その上の10nmの領域では、TiNからTiへの遷移領域5が、残りの10nmはTi膜6が形成されるように窒素ガス流量を調整した(図1(b))。

【0018】次に、ポジ型の化学増幅レジスト膜を塗布し、KrFエキシマレーザの露光光(248nm)を選択的に照射してパターン露光する。その後、熱処理し、現像して、露光部を除去する。なお、レジスト塗布は、成膜後4、5日放置した後であっても良い。

【0019】この時、形成されたレジストパターン7の断面形状を顕微鏡観察したところ、開口部が底部分で狭くなる裾引き現象はほとんど見られず、良好なパターンが形成されていた(図1(c))。

【0020】次に形成したレジストパターンを除去し、再度レジストの塗布、露光、現像を行ったが、裾引き現象は発生しなかった。更に、このような再工事を数回繰り返したが、同様に良好なパターンが形成されていた。

【0021】尚、上記の説明ではTiN膜とTi膜との間にTiN~Ti遷移領域を形成する構成を示したが、このような遷移領域を設けずにTiN膜からTi膜に直に変化させる、例えば、TiN膜を20nm成膜した後、窒素ガスの供給を中止して一旦真空排気して、TiN膜上にTi膜を10nm成膜しても同様の効果が得られる。窒素ガスの供給を中止する前に印加するパワーを下げ、真空排気後に所定のパワーに戻す操作を行うと、TiN膜とTi膜との成膜の切り替えがスムーズに行える。また、真空排気を行わずに反応室内に残留する窒素ガスの消費後も更に成膜を行うとTiN~Tiへの遷移領域がわずかながら形成されるが、この場合にも同様の効果を示す。

【0022】本実施例のように、アルミニウム配線上に反射防止膜としてTiN膜を形成する場合には通常25~50nm程度の膜厚に形成されるが、50nmの膜厚で形成する場合は、例えば、図2に示すように、TiN膜の形成開始から20~30nm程度までは通常にTiN膜4を成膜し、その後、窒素原子組成比を連続的に減少させ、表面近傍(図では約5nm)では窒素原子を含まないTi膜を形成することができる。

【0023】実施例2

実施例1において、被エッチング膜形成後に、電気炉熱処理法にて膜表面を熱酸化した。この時、熱処理温度9

00℃で5分間、大気中で熱処理を実施したところ、図3に示すようにTi膜6表面の5nmがTiO₂膜8に熱酸化された。Ti膜はスパッタ後に常温にて成膜室から取り出し、空気に曝しただけで、数nmの膜厚で酸化され、TiO_xが形成されることが知られているが、この場合の酸素組成は化学量論量の2よりも小さく、容易に剥離するが、このように熱酸化して形成した場合は強固な膜が形成でき、レジストの再工事性に優れた膜となる。その後、同様にレジスト塗布、露光、現像を行ったが、実施例1と同様に良好なパターンが形成された。また、実施例1と同様に再工事を繰り返したが、レジストパターンの劣化はほとんど観測されなかった。

【0024】実施例3

実施例1において、TiN膜形成の最終段階で、窒素ガスを導入せずに、酸素ガスを導入して被エッチング膜を成膜したところ、図4に示すようにTiN膜4上にTiO膜8が10nm形成された。この時、酸素ガス流量は20sccmで成膜を実施した。その後、同様にレジスト塗布、露光、現像を行ったが、実施例1と同様に良好なパターンが形成された。また、実施例1と同様に再工事を繰り返したが、レジストパターンの劣化はほとんど観測されなかった。

【0025】実施例4

図5をもとに、LOCOS分離用の酸化膜形成のために、シリコン基板上に被エッチング膜であるSiN膜を形成する例について説明する。本実施例では、プラズマCVD法にて成膜を行った。以下にその条件を示す。

【0026】パワー：1kW

真空度：5Torr

基板温度：400℃

シランガス(SiH₄)流量：350sccm

アンモニアガス(NH₃)流量：150sccm

窒素ガス(N₂)流量：5000sccm

形成膜厚：200nm

この時、窒素源となるアンモニアガス及び窒素ガスの導入量を徐々に減らし、最終段階では窒素源を導入せずに成膜を行ったところ、SiN膜9が160nm、SiN~Si遷移領域10が30nm、Si膜11が10nm形成された。また、窒素源の導入を停止し、その後真空排気してSiN膜(190nm)からSi膜(10nm)を形成することもできる。その後、同様にレジスト塗布、露光、現像を行ったが、実施例1と同様に良好なパターンが形成された。また、実施例1と同様に再工事を繰り返したが、レジストパターンの劣化はほとんど観測されなかった。

【0027】尚、LOCOS分離用の酸化膜形成のためにSiN膜を形成する場合、通常100~300nmの膜厚で形成される。

【0028】実施例5

図6をもとに、実施例5について説明する。実施例4に

おける被エッチング膜形成に際して、シランガス (SiH_4) 流量を 200 sccm に変更し、アンモニアガス及び窒素ガスに加えて一酸化二窒素ガス (N_2O) を 100 sccm の流量でを使用してシリコン酸窒化膜を形成した。この時、実施例 4 と同様に窒素源となるアンモニアガス及び窒素ガスの導入量を徐々に減らし、最終段階ではこれらのガスを導入せずに成膜を行ったところ、図 6 に示すように SiON 膜 12 が 160 nm 、 $\text{SiON} \sim \text{SiO}_2$ 遷移領域 13 が 30 nm 、 SiO_2 膜 14 が 10 nm 形成された。また、アンモニアガス及び窒素ガスの導入を停止し、その後真空排気して SiON 膜 (190 nm) から SiO_2 膜 (10 nm) を形成することもできる。その後、同様にレジスト塗布、露光、現像を行ったが、実施例 1 と同様に良好なパターンが形成された。また、実施例 1 と同様に再工事を繰り返したが、レジストパターンの劣化はほとんど観測されなかった。

【0029】以上説明した実施例では、被エッチング膜の成膜にマグネトロンスパッタ法、プラズマ CVD 法を用いた例について説明したが、これに限定されるものではなく、窒素源を独立して投入するその他公知の成膜法、例えば、熱 CVD 法、真空蒸着、MBE 法などにより形成することができる。

【0030】また、上記説明では、ポジ型レジストを使用した例について説明したが、ネガ型レジストを使用した場合にも本発明は効果を奏するものである。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、窒素原子を含む被エッチング膜上に化学増幅型レジストを用いてパターン形成するに際し、スループットの低下を来すことなく、またレジスト処理までの引き置き時間が長くなったり、再工事が必要となった場合でもレジス

ト露光時に発生するプロトン酸が失活する現象を抑制することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態になる被エッチング膜の形成方法を示す模式的断面工程図である。

【図 2】 TiN 膜から Ti 膜への成膜過程で膜中の窒素組成比を連続的に減少させる例を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例 2 を説明するための模式的断面図である。

【図 4】本発明の実施例 3 を説明するための模式的断面図である。

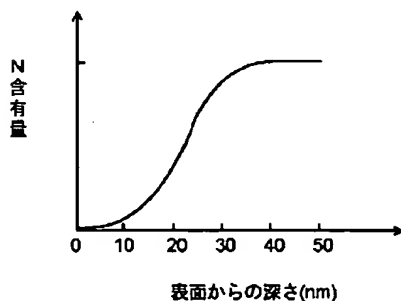
【図 5】本発明の実施例 4 を説明するための模式的断面図である。

【図 6】本発明の実施例 5 を説明するための模式的断面図である。

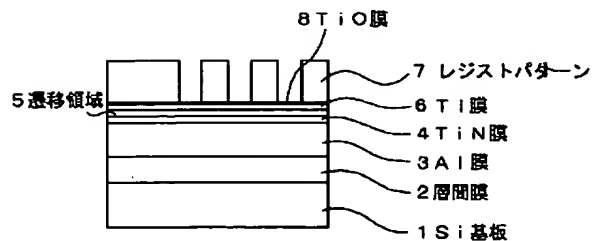
【符号の説明】

- 1 Si 基板
- 2 層間膜
- 3 Al 膜
- 4 TiN 膜
- 5 $\text{TiN} \sim \text{Ti}$ 遷移領域
- 6 Ti 膜
- 7 フォトリソグパターン
- 8 TiO 膜
- 9 SiN 膜
- 10 $\text{SiN} \sim \text{Si}$ 遷移領域
- 11 Si 膜
- 12 SiON 膜
- 13 $\text{SiON} \sim \text{SiO}_2$ 遷移領域
- 14 SiO_2 膜

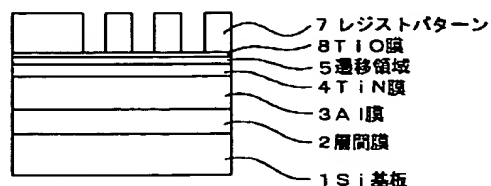
【図 2】



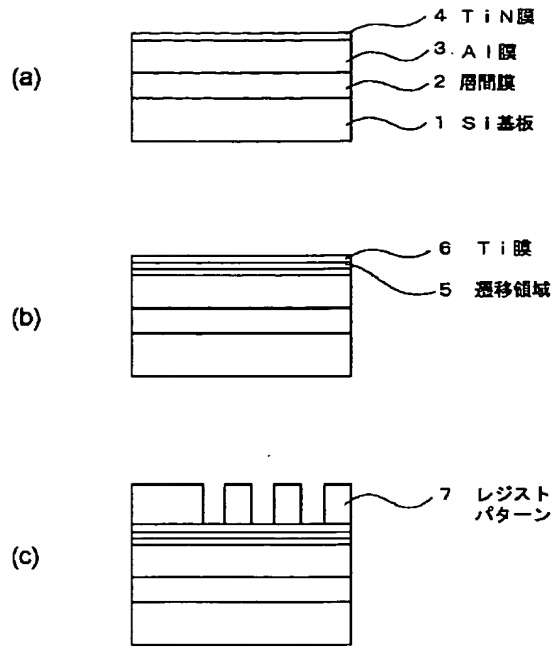
【図 3】



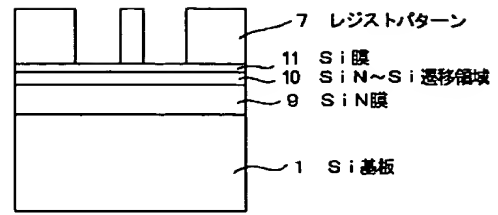
【図 4】



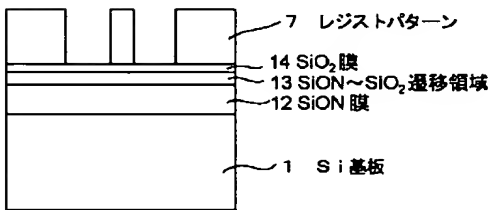
【図 1】



【図 5】

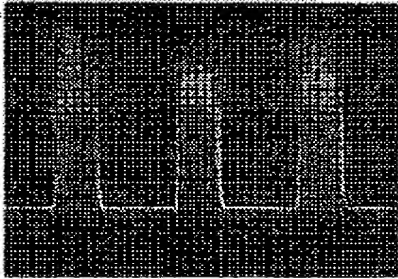


【図 6】

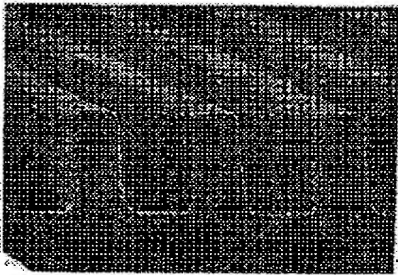


【図 3】

(A)

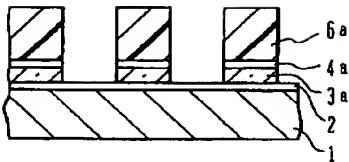


(B)

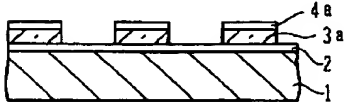


【図 6】

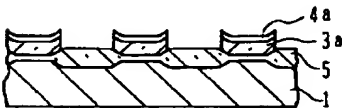
(A)



(B)



(C)

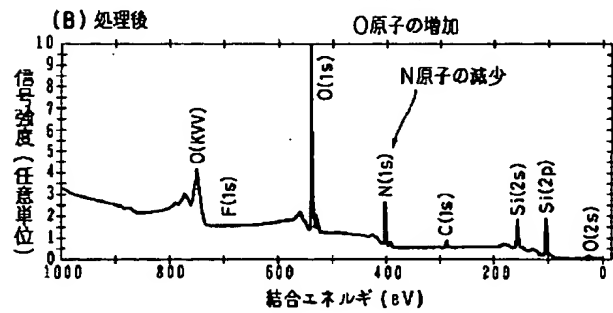
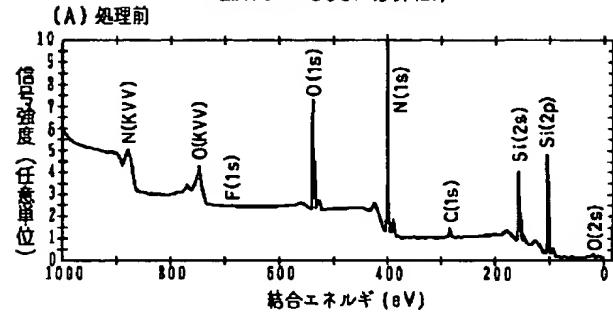


(D)



【図 4】

窒化膜表面のESCA 分析結果

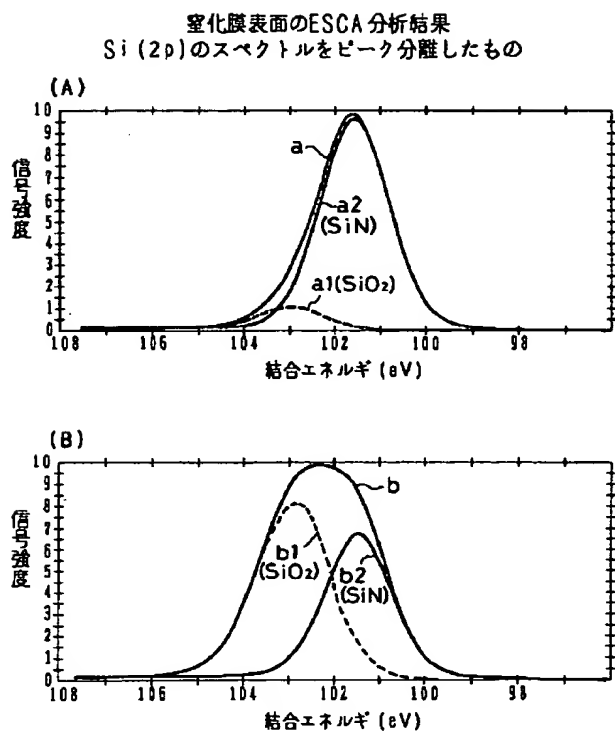


(C) 表面組成

	C(1s)	N(1s)	O(1s)	F(1s)	Si(2p)
(a) 処理前	4.6	42.8	18.4	0.1	34.2
(b) 処理後	4.7	16.6	48.3	0.4	30.1

(Atomic %)

【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所